

WPI / Thomson

AN - 1977-33281Y [19]

AP - JP19740006933 19740112

CPY - TOZI-N

DC - M24 M25

DW - 197719; 197837

IC - C22B1/00; C22B7/02

MC - M24-A07

PA - (TOZI-N) TOHO ZINC KK

PN - JP50101202 A 19750811 DW197719

JP53029122B B 19780818 DW197837

XIC - C22B-001/00; C22B-007/02; F27D-017/00

AB - Dust from an open-hearth furnace and/or mineral powders of similar compsn. are washed to remove Cl-, Na+ and K+ which interfere with the recovery of valuable metals. The washed dust and coke are mixed and sintered to obtain and Fe material contg. Zn and Pb.

The dust obtd. by treating gas generated during the sintering process is washed with alkali to remove F-, yielding a nonferrous material consisting mainly of Zn, Pb and Cd. By using this process Cl-, Na+, K+ and F- are trapped in water and the waste water could readily be decontaminated by a conventional method. The seepage of heavy metals into the environment is completely prevented during the processing.

ICAI- C22B1/00; C22B7/02; F27D17/00

ICCI- C22B1/00; C22B7/02; F27D17/00

IW - VALUABLE METAL RECOVER FURNACE DUST INITIAL WASHING CHLORINE SODIUM POTASSIUM ION SINTER COKE

IWW - VALUABLE METAL RECOVER FURNACE DUST INITIAL WASHING CHLORINE SODIUM POTASSIUM ION SINTER COKE

NC - 1

NPN - 2

PAW - (TOZI-N) TOHO ZINC KK

PD - 1975-08-11

TI - Valuable metal recovery from furnace dusts - initially washing out chlorine, sodium and potassium ions before sintering with coke



特許願

昭和49年1月12日

特許庁長官 斎藤英輔 殿

1. 発明の名称 平電炉鋼鐵ダスト等からの有価  
金属回収方法

2. 発明者 住 所 神奈川県横浜市神奈川区元町1丁目15番地の5  
氏 名 吉井義義 外2名

3. 特許出願人 住 所 東京都中央区日本橋3丁目12番2号  
氏 名 東洋電炉株式会社  
(田舎) 代表取締役 小西賛翠

4. 代 理 人 住 所 東京都文京区本郷6丁目9番2号  
氏 名 (59/11) 弁理士 千ヶ崎重

5. 添付書類の目録  
(1) 明細書 1通  
(2) 図面 1通  
(3) 願書副本 1通  
(4) 委任状 1通

49-006831



明細書

1. 発明の名称 平電炉鋼鐵ダスト等からの有価  
金属回収方法

2. 特許請求の範囲

平電炉鋼鐵ダスト及び類似粉鉄から重鉄、船、船  
カドミウム及び鉄を有価金属として回収する方  
法において、該ダスト等を水洗し、塩素、ナト  
リウム及びカリウムを除去する工程と、その工  
程で得られる水洗ダストに、コークスを加えて  
還元し焼結し、重鉄及び船を含む焼結鉄鉱を得  
る工程と、更にその工程からの焼結ガスを燃焼  
操作して得た焼結ダストをアルカリ性の水で洗  
浄して沸騰を除き、船とカドミウムを含む非  
金属滓を得る工程とを含むことを特徴とする平  
電炉鋼鐵ダスト等からの有価金属回収方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、平電炉鋼鐵ダスト等からの有価金  
属回収方法に関する。より詳しく言えば、本  
発明は、平電炉鋼鐵ダスト等から重鉄、船、船  
カドミウムを有価金属として回収するにあ

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑩ 特開昭 50-101202

⑪ 公開日 昭50.(1975) 8.11

⑫ 特願昭 49-6933

⑬ 出願日 昭49.(1974) 1.12

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

6616 42

7412 42

6567 42

⑭ 日本分類

10.AZ

10.A53.6.2

10.J11

⑮ Int.Cl<sup>2</sup>

C22B 7/02II

たり、回収を妨げる不純物としての塩素、ナト  
リウム、カリウム及び沸騰を洗浄処理によって  
除去するための方法に関する。

ここに言う平電炉鋼鐵ダスト等とは、鋼鐵工  
場における比較的多量の重鉄を含む平炉ダスト  
や電気炉ダストのほか、板炉ダストや鋼鐵工場  
における高炉ダストのような比較的重鉄含有の  
低いダストから還元鉄を得る処理工程で発生す  
る比較的重鉄含有の高い二次ダスト等の類似物  
をも含んでいる。これらのダストは、通常、  
重鉄及び鉄を各々20%以上、船を1~10%、カ  
ドミウムを1%以下などの量で含んでいるほか  
1~10%の塩素、1~5%のナトリウム、0.3~  
2%のカリウム及び0.2~5%の沸騰をも含んで  
いる。

こうした平電炉鋼鐵ダスト等を鉄鋼原料とす  
るため、一部には、重鉄、船等の損失を犠牲に  
して鉄ペレットを得ようとする還元焙燒法も考  
えられているが、重鉄及び船の含有量が高すぎ  
るため成功していない。又平電炉鋼鐵ダスト

特開昭50-101202(2)

本発明の処理方法は、平電炉鋼ダスト等を原料とし、塩素、ナトリウム、カリウム及び鉄を除去して、亜船、船、カドミウムは勿論、鉄をも有価金属として経済的に回収することを目的としており、且つこれらの処理を無公害的に行なわしめることを考慮したものであり、該ダストを水洗し汎用することにより、塩素、ナトリウム及びカリウムを除去する工程と、その工程で得られる水洗ダストをコークスと共に還元し焼結して亜船及び鉄を主要成分として含む焼結鉄を得る工程と、この焼結の際の排ガスから融鉄操作によって得られる焼結ダストをアルカリ性の水で洗浄して塩素を除去して非鉄金属等を得る工程とを含むことを特徴とする平電炉鋼ダスト等からの有価金属回収方法である。

以下図面に示す本発明方法の実施例を示すフローシートを参照しながら本発明の構成を説明する。

本方法に用いられる平電炉鋼ダスト等(以下原料ダストと呼ぶ)は、本来乾燥した微

等を亜船の回収用原料として処理する試みも行なわれているが、これら原料中に含まれている塩素、ナトリウム、カリウム及び鉄等がこれら回収金属の精製を妨げ、且つ收率を低下させるため、未だに成功していない。

結局、これら平電炉鋼ダスト等は、これまで有効な経済的処理方法がなく、徒らに廃棄乃至堆積されるのみであった。

最近になり、漸く、亜船及び船の回収を目的として、平電炉鋼ダストをロータリーキルン内で、硫黄及び酸化鉄の存在下で比較的低温の焙焼を行なうことにより、亜船及び船の揮発を抑えながら含有塩素を除去する方法が公表された(特開昭47-22899号)。この方法は、平電炉鋼ダストの機械的な利用を意图したもので注目されるものであるが、原料となるダストが多量の低融点金属酸化物を含むだけに、多量のクリンカーを生じる危険があり、生産されるクリンカーの処理は新たな問題を提供するものと考えられる。

粉であり、好ましくは水分を添加し、水分10~15%を含むペレット状態で貯蔵あるいは運搬される。ペレットは使用時に湿式ボールミル等で粉砕される。

粉砕された原料ダストは、洗浄槽内で混合攪拌される。即ち水洗される。この水洗工程は、洗浄によって塩素、ナトリウム及びカリウムを除去することが目的であり、亜船等有価金属の溶出は出来るだけ抑えなければならない。

又その水洗されたダストの凝聚沈降を促進させるためにも水洗液は中性乃至弱アルカリ性に維持する必要がある。通常平電炉鋼ダストの水洗液は、そのままでは、pH7~12のアルカリ性となるので、アルカリ性の液については、硫酸等酸性液でpHを9~10好ましくは10.0に保持するようとする。混合水量は多いほど良く、ダストと水の接触効果からも、混合攪拌時間は長いほど良い。ダスト対水の重量比は1対5以上で水量が多いほどよいが、設備容量が大きくなるし、1対5以上の水量域では効果が大差

がなく、実用上は1対3で十分である。ダストを繰り返し洗浄することも効果がある。

更に、水洗されるダストは微細であるが、水洗液の濃度が低いと水洗ダストへの附着水が多くなり塩素等不純物の除去効率が稍々劣り汎用性はかなり低下する。発明者等の試験によれば、同一条件による常温の水洗ダストの汎用性は60℃の水洗ダストのそれに比し約4%である。従つて、液温は高いほどよいが、水蒸気吹込加熱が盛ましく、50~60℃が採用される。液温が60℃以上になつても、それはどの効果向上は盛らず、積極的な加熱設備を設けることは、経済的には反対で得策ではない。更に又、水洗ダストの沈降汎用を促進させるために凝聚剤を使用することが盛ましい。用いられる凝聚剤は一般にアニオン系高分子凝聚剤が好適で、例えばポリアクリルアミドとアクリル酸ソーダの高度共重合体で、前記水洗液のpH7~9に適する範囲のものから選ばれる。このような凝聚剤の使用により水洗ダストを沈降性及び汎用性

が、必須条件ではない。この焼結により、原料ダスト中の弗素及びカドミウムの80%以上を焼結ガス中に移行させることが出来る。

次に、焼結ガスはサイクロン、ベグフィルター等公知の除塵装置を経由し、無害な排ガスとして大気放出され、同時に、上記原料ダスト中の弗素及びカドミウムの大部分のほか、若干の鉛及び亜鉛を含む焼結ダストが回収される。

焼結ダストは、次いでアルカリ洗浄工程に導入される。この工程は、弗素を除去し、亜鉛、カドミウム及び鉛を有価金属として含む非鉄金属津を回収する目的をもつもので、焼結ダストは、苛性ソーダ液で95%に調整した洗浄水と共に攪拌される。この中日量において、焼結ダスト中の弗素はその約80%以上が液中に除去され、アルカリ洗浄津として亜鉛、カドミウム及び鉛をほとんどそのまま含む回収原料が回収される。この洗浄津には、原料ダストの水洗工程で除去を免がれた堿素も含まれるが、微量であり、有価金属回収の妨げとなるものではない。

本発明の方法の特色は、上記したように、水洗、焼結及びアルカリ洗浄の各工程を順次に行なうところにあり、單なる工程の組み合わせではない点にある。

原料ダスト中の堿素、ナトリウム及びカリウムは、通常の水洗によりその大部分を除去することが出来るが、同じ水洗によってほとんどの弗素は除去することが出来ない。しかも原料ダストに含まれるこの弗素は、そのままではアルカリ洗浄によつても全く除去出来ない。更に、こうした洗浄過程において、堿素や弗素などの有害成分を溶出させねばならないが、他の有価金属の溶出は極力抑えなければならない。

本発明者等は、こうした難点をダストの水洗工程と、アルカリ洗浄工程との間に焼結工程を入れ、順次工程としたことによつて克服したものである。

理由は明らかではないが、原料ダストあるいは水洗ダスト中の弗素は、焼結工程における加熱処理によつて、揮発し、更に焼結ダスト中に

よく分離することが出来る。このようにして得られる除去率は、堿素で95%以上、ナトリウムで85%以上、カリウムで85%以上である。

又亜鉛等有価金属の溶出は零に等しい。

水洗され、戻過された水洗ダスト中の亜鉛、鉛、カドミウム及び弗素をほとんど残存させたまゝである。この水洗ダストは30~40%の水分を含んでいるので、ロータリードライナー等により、適当な水分にまで乾燥される。乾燥された水洗ダストは、次に粉コータスに返戻を加えて混練造粒され、焼結機により焼結される。粉コータス対ダストの混合比は1対3乃至1対10である。

焼結工程は、主として弗素及びカドミウムを焼結ガスに移行させ、亜鉛を焼結鉱中に残留させる目的で行なわれる。焼結温度が約1300°C以上になると、焼結ガスに混入する亜鉛の量が多くなるので、この焼結温度は一般に1300°C以下を好適とする。船は焼結ガスに移行させる方が後の金属分離回収に有利である場合が多い

○ 原料ダストの水洗工程からの堿素、ナトリウム及びカリウムを含む水洗液と、焼結ダストのアルカリ洗浄工程からの弗素を含む洗浄水は、それぞれあるいは混合されて公知の方法によつて、処理を施され、処理水は清浄水として放流される。例えば、これら洗浄水を確認によつて中日調整し、カルシウム化合物添加による中和処理を行うことにより、弗素はカルシウム化合物として中和津中に固定され、この中和津の製鉄炉等への補助原料としての利用が可能となる。

本発明の方法は、以上のように、平電炉製鋼ダストのような比較的亜鉛の高いダストを原料として、水洗、焼結及びアルカリ洗浄の各工程を順次行なうことにより、有害な堿素、ナトリウム、カリウム及び弗素を除去し、有価金属を回収するものであつて、焼結鉱及び洗浄津までの段階における有価金属の回収率は、亜鉛、鉛、カドミウム及び鉛が何れもほとんど100%となる。

移行する過程でその形態を変え、水溶液特にアルカリ性水溶液に対して易溶性を示すのである。

水洗に先立ち原料ダストを焼結処理することは、ナトリウム及びカリウムをそのまま焼結鉱中に残存させることになり、当初の目的を達することができない。又比較的多量の塩素及び弗素を含む腐食性焼結ガスの発生は、焼結機その他の処理設備の材料等に与える影響を考慮すれば、甚だ好ましくない。

以上のように、本発明の方法によって、塩素ナトリウム、カリウム及び弗素を含まない焼結鉱と洗浄液が得られるが、焼結鉱は亜船及び鉄を主要原料として含んでおり、若干の鉛をも含有する。亜船は湿式あるいは乾式方法によって分離することが出来るが、経済的には、乾式方法によって蒸溜亜船あるいは酸化亜船として回収するのが有利と感われる。又その残渣は鉄原料として利用出来る。例えば、不出願人の保有する特許第459296号（特公昭40-13451号）の方法のように、亜船及び若干の鉛を含む

とし、これに液温を常温及び50°～60°とに分け、ダスト剤水洗水の重量比を1対1、1対2、1対3及び1対10に変えて混合し、各々30分搅拌する方法をとった。凝聚剤は使用していない。

水洗結果を表1表に示した。尚本試験中、混合液のpHは11～12であった。

表1表

成分	Zn	Pb	Ca	Fe	Na	K	Cl	01.
当	31.49	3.0	0.05	21.7	3.2	21	1.0	205

表2表

ダスト 水 比	液温	水洗ダスト品位%				除去率%			
		Na	K	Fe	Cl	Na	K	Fe	Cl
1/1	常温	1.2	1.85	1.04	0.91	62	49	5	72
	50°～60°	1.4	1.85	0.99	0.99	60	49	11	70
1/2	常温	1.05	1.00	1.03	0.54	70	63	9	88
	50°～60°	0.90	0.70	0.99	0.68	76	76	11	86
1/3	常温	0.90	0.60	0.94	0.22	76	75	15	98
	50°～60°	0.75	0.56	0.70	0.19	77	76	19	94
1/10	常温	0.90	0.68	0.89	0.16	73	80	20	95
	50°～60°	0.75	0.60	0.87	0.10	80	83	22	97

特開昭50-101202(4)  
焼結鉱を酸化還元炉においてコークスと共に加熱し、亜船を揮発酸化させて酸化亜船として回収し、更に若干の鉛を含む焼結鉱を電気炉等により溶融し、液融状態において鉄と鉛を分離し別個に回収することが出来る。

洗浄液は、亜船、鉛及びカドミウムを有価金属として含んでいるが、鉛をほとんど含んでいないから回収は公知の方法により容易に行ない得る。

本発明の方法は、塩素、ナトリウム、カリウム及び弗素を洗浄水中に捕捉するものであるが、その洗浄水の無害化処理は前記中和処理等のように容易であり、焼結ガスの除塵操作も公知技術の範囲内で十分になし得、更に重金属の系外放出をほとんどなし得るものであり、全体として無公害処理を可能とする極めて大きな意義をも有している。

#### 実施例1

表1表に示す成分の平電炉鋼ダストを用い、水洗試験を行なった。水洗は鋼ダスト量/

1とし、これに液温を常温及び50°～60°とに分け、ダスト剤水洗水の重量比を1対1、1対2、1対3及び1対10に変えて混合し、各々30分搅拌する方法をとった。凝聚剤は使用していない。

水洗結果を表2表に示した。尚本試験中、混合液のpHは11～12であった。

実施例2

実施例1の場合と同じ鋼ダストを用い、ダスト量200g、ダスト剤水の比を1対5、液温を50°～60°、硫酸により液のpHを5としてダスト水洗試験を行なった。尚本試験では、アニオン系高分子凝聚剤（日本サイアナミッド社製アコフロクタム150）を30ppm添加した。

表3表

品名	量	Zn		Pb		Ca		Fe	
		品位	分配	品位	分配	品位	分配	品位	分配
原料ダスト	200g	91.89	100	50	100	0.05	100	21.7	100
水洗液	×90g	304	0.003	370	0.036	0.264	0.22	0.43	0.001
水洗ス	×X/19.0g	33.5	99.997	31.2	99.944	0.05	99.78	22.28	99.999

特明昭50-101202(5)

600に分けて試験を行なつた。

結果は著々と通りであつた。

方々表

品名	洗浄水 温 度	量	Zn		Pb		Ca	
			品位	分配	品位	分配	品位	分配
銅精ダスト	-	300	3.27	100	3.09	100	0.87	100
洗浄津	常温	164	4.29	99.9	37.7	99.9	0.88	100
洗浄水	7	219	0.02	0.1	0.02	0.1	35	0
洗浄津	400	164	4.28	99.9	37.2	99.9	0.87	100
洗浄水	-	186	1.00	0.1	0.02	0.1	35	0

品名	洗浄水 温 度	量	Zn		Pb		Ca		
			品位	分配	品位	分配	品位	分配	
銅精ダスト	100	3.63	100	2.83	100	6.17	100	1.77	100
銅精ダスト	100	0.94	50	0.14	50	1.80	17.8	2.07	9.58
銅精ダスト	0	4.88	9.80	20.2	9.50	4.88	8.61	0.03	1.7
銅精ダスト	100	0.28	6.2	0.12	6.4	1.75	3.85	2.32	10.28
銅精ダスト	0	3.80	9.88	24.0	9.24	3.82	7.84	0.01	0.6

ダスト及び津の品位は%，洗浄水の品位はg/lを示す。又処理後の分配率は分析誤差、計算誤差等により合計が100%を超えることもある。

\*… 水洗ダストへの付着水 9.24  
\*\*… dry 重量を示す。 wet 重量では28.2g (水分 3.26%)

分析品位は、ダストでも、液ではppmを示す。

即ち、亜鉛、カドミウム及び鉄等の有価金属について水洗の影響はない。 鉛素もほとんどが水洗ダスト中へ残る。塩素はほとんどが水洗液中へ溶出し、ナトリウム及びカリウムも大部分が溶出する。

実施例3

水洗ダストを粉末コータス及び返鉢と共に造鉱給し、除塵装置により回収した銅精ダストを用い、アルカリ洗浄試験を行なつた。 取扱い銅精ダスト量を20kg、洗浄水約200L、液pHは苛性ソーダにより11とし、更に液温を常温と

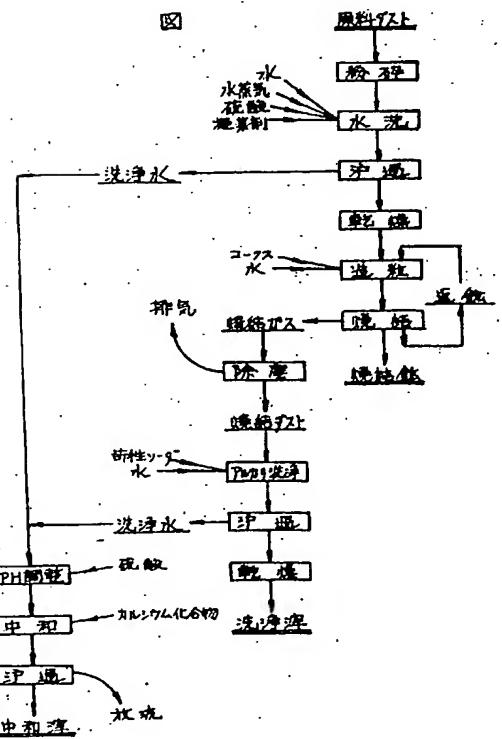
即ち処理時の液温については余り關係がなく、鉛素は銅精ダスト中の約50%が洗浄水中に溶出し、ナトリウム及びカリウムも、ほとんどが溶出した。 これに対し亜鉛や鉛などの有価金属及び塩素はほとんどそのまま洗浄津中に残留した。

4. 図面の簡単な説明

図面は、本発明方法を取り入れた実施例を示すフローシートである。

特許出願人 東邦亜鉛株式会社

代理人 梅澤千ヶ崎宣



▲前記以外の発明者

特開昭50-101202(6)

住所 調査課安中市安中3丁目1番地の3

氏名 木戸 義次郎

住所 調査課高崎市下塙町234番地

氏名 等分 公三